

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年12月13日

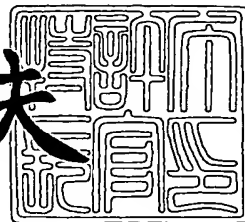
出願番号  
Application Number: 特願2002-362517  
[ST. 10/C]: [JP2002-362517]

出願人  
Applicant(s): 山陽色素株式会社

2003年 8月27日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3069909

【書類名】 特許願

【整理番号】 2002PA0554

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C09B 67/20

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県姫路市延末 8 1 番地 山陽色素株式会社内

    【氏名】 高原 耕一

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県姫路市延末 8 1 番地 山陽色素株式会社内

    【氏名】 味園 建介

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県姫路市延末 8 1 番地 山陽色素株式会社内

    【氏名】 玉留 秀広

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県姫路市延末 8 1 番地 山陽色素株式会社内

    【氏名】 佐藤 淳一郎

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県姫路市延末 8 1 番地 山陽色素株式会社内

    【氏名】 北村 勲次

【特許出願人】

    【識別番号】 000180058

    【氏名又は名称】 山陽色素株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100065868

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 角田 嘉宏

    【電話番号】 078-321-8822

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100088960

【弁理士】

【氏名又は名称】 高石 ▲さとり▼

【電話番号】 078-321-8822

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100106242

【弁理士】

【氏名又は名称】 古川 安航

【電話番号】 078-321-8822

## 【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-344030

【出願日】 平成14年11月27日

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006220

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9705855

【プルーフの要否】 要

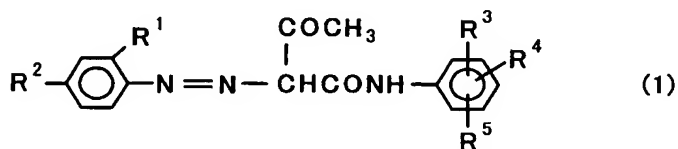
【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像記録用黄色顔料組成物及びその製造方法

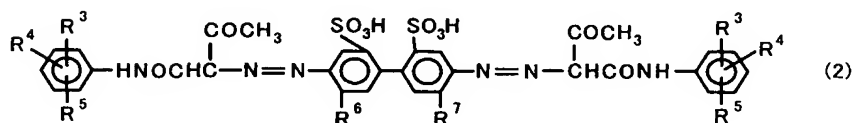
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式（１）で表されるモノアゾ黄色主顔料と、下記一般式（２）で示されるジスアゾ黄色顔料及び／又は下記一般式（３）で示されるモノアゾ黄色顔料とを含有する画像記録用黄色顔料組成物。

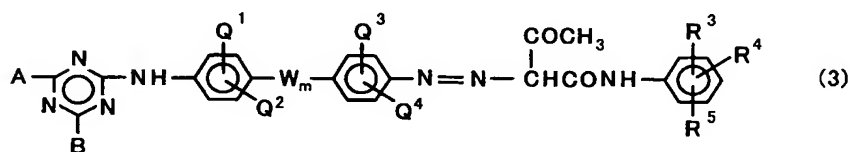
【化 1】



【化 2】



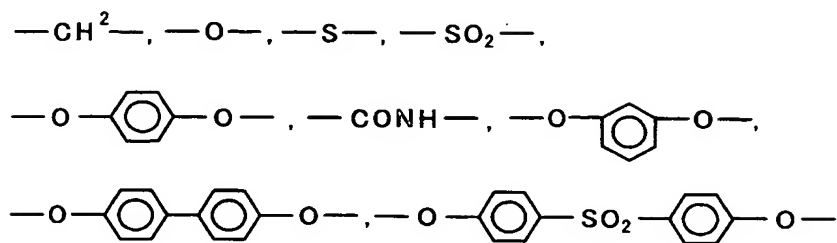
【化 3】



〔化 1～化 3 に於いて、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は互いに相違する水素原子、塩素原子、ニトロ基、メチル基又はメトキシ基を表し、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ は同じか又は相違する水素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基又はエトキシ基を表し、 $\text{R}^6$ 及び $\text{R}^7$ はメチル基又はメオキシ基を表し、 $\text{Q}^1\sim\text{Q}^4$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1～2 の低級アルキル基若しくは低級アルコキシ基又は水酸基を表し、 $\text{W}$ は、化 4 に示される基から選択される置換基であり、 $m$ は 0 又は 1 の整数を表し、 $\text{A}$ 及び $\text{B}$ は、それぞれ独立に $-\text{NH}-\text{Y}-\text{SO}_3\text{H}$ で示される基又は $-\text{OH}$ 基の何れかであり、ここで $\text{Y}$ は、エチレン基、フェニレン基及びナフチレン基から選択さ

れる基であって置換基を含むものであってもよい。]

【化4】



【請求項2】 一般式(1)で表される前記モノアゾ黄色主顔料の含有量が98～80モル%であり、一般式(2)で示される前記ジスアゾ黄色顔料及び／又は一般式(3)で示される前記モノアゾ黄色顔料の合計の含有量が2～20モル%である請求項1記載の画像記録用黄色顔料組成物。

【請求項3】 一般式(1)で表される前記モノアゾ黄色主顔料の1次粒子径と、一般式(2)で示される前記ジスアゾ黄色顔料の1次粒子径と、一般式(3)で示される前記モノアゾ黄色顔料の1次粒子径が、何れも0.15～0.2μmの範囲であることを特徴とする請求項1又は2記載の画像記録用黄色顔料組成物。

【請求項4】 一般式(4)で示される一般式(1)のベースと、一般式(5)で示される一般式(2)の前記ジスアゾ黄色顔料のベース及び／又は一般式(6)で示される一般式(3)の前記モノアゾ黄色顔料のベースとによって構成されるジアゾニウム塩と、

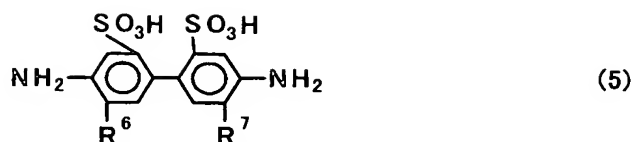
一般式(7)で示される、一般式(1)、一般式(2)及び／又は一般式(3)のカップラーと

をカップリング反応させる請求項1又は3に記載の画像記録用黄色顔料組成物の製造方法。

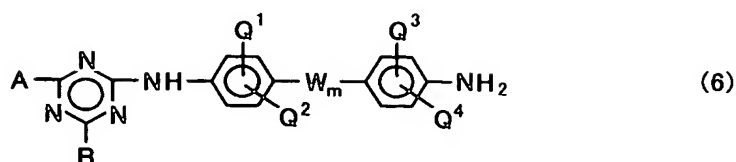
【化5】



【化6】

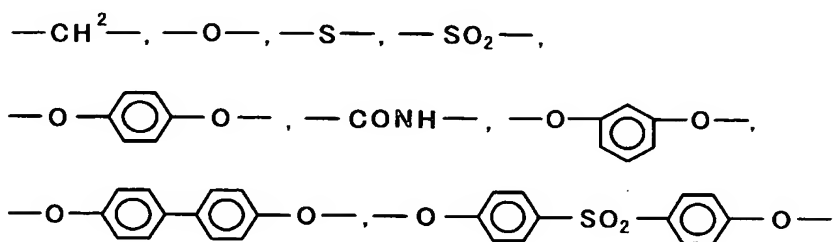


【化7】

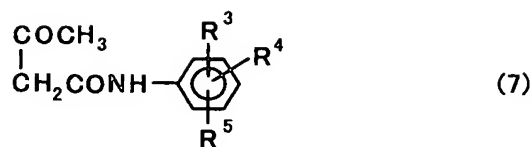


〔化5～化7に於いて、 $R^1$ 及び $R^2$ は互いに相違する水素原子、塩素原子、ニトロ基、メチル基又はメトキシ基を表し、 $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ は同じか又は相違する水素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基又はエトキシ基を表し、 $R^6$ 及び $R^7$ はメチル基又はメオキシ基を表し、 $Q^1\sim Q^4$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～2の低級アルキル基若しくは低級アルコキシ基又は水酸基を表し、 $W$ は、化4に示される基から選択される置換基であり、 $m$ は0又は1の整数を表し、 $A$ 及び $B$ は、それぞれ独立に $-\text{NH}-\text{Y}-\text{SO}_3\text{H}$ で示される基又は $-\text{OH}$ 基の何れかであり、ここで $Y$ は、エチレン基、フェニレン基及びナフチレン基から選択される基であって置換基を含むものであってもよい。〕

【化8】



## 【化 9】



【請求項 5】 一般式（1）で表される前記モノアゾ黄色主顔料と、前記モノアゾ黄色主顔料とは別個に合成した一般式（2）で示される前記ジスアゾ黄色顔料及び／又は一般式（3）で示される前記モノアゾ黄色顔料とを配合することを特徴とする請求項 1 又は 3 に記載の画像記録用黄色顔料組成物の製造方法。

【請求項 6】 一般式（4）で示される一般式（1）のベース 98～80 モル％と、一般式（5）で示される一般式（2）の前記ジスアゾ黄色顔料のベース及び／又は一般式（6）で示される一般式（3）の前記モノアゾ黄色顔料のベース 2～20 モル％とによって構成されるジアゾニウム塩と、

一般式（7）で示される、一般式（1）、一般式（2）及び／又は一般式（3）のカップラーと

をカップリング反応させる請求項 2 又は 3 に記載の画像記録用黄色顔料組成物の製造方法。

【請求項 7】 一般式（1）で表される前記モノアゾ黄色主顔料 98～80 モル％と、前記モノアゾ黄色主顔料とは別個に合成した一般式（2）で示される前記ジスアゾ黄色顔料及び／又は一般式（3）で示される前記モノアゾ黄色顔料 2～20 モル％とを配合することを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の画像記録用黄色顔料組成物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、画像記録用黄色顔料組成物及びその製造方法に関し、更に詳細には、電子写真、静電印刷法、インクジェット方式等のカラー画像形成に用いられる画像記録用黄色顔料組成物及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

電子写真、静電印刷法、インクジェット方式等でのカラー画像形成において、品質の良いカラー画像再現性を得るためには次のような特性、即ち、色相、透明性、着色力等の光学的特性や、耐光性、耐熱性、耐溶剤性等の耐久性が要求され、更に、着色剤に起因する変異原生、分解生成物等の安全性に問題のないことも併せて要求される。そのため、使用される着色剤は耐久性の面から、一般に染料よりも顔料の方が好ましく、黄色顔料としては、例えば、C.I.Pigment Yellow 12、同13、同17、同83のようなベンジジン系ジスアゾ顔料やC.I.Pigment Yellow 93、同95、同128、同151、同154、同155、同180のような縮合系アゾ顔料等が使用されている。

## 【0003】

しかしながら、ベンジジン系ジスアゾ顔料は、主として色相、透明性、着色力等の光学的特性が影響するカラー画像再現性には良好であるが、主として耐光性が影響する画像の保持性については好ましくなく、また、ベンジジン類に起因する分解生成物のため安全性も疑問視されている。一方、縮合系アゾ顔料は、ベンジジン系ジスアゾ顔料に比べて、画像の保持性や安全性は満足できるが、高価格であることや、カラー画像再現性が不十分である等の欠点を有し、更に分散性にも問題があり、それぞれ一長一短があるのが現状である。

## 【0004】

アゾ顔料の分散性を改良する方法として、例えば、アゾ系分散剤を使用することが提案されている（特許文献1）。しかしながら、このアゾ系分散剤は塗料、インキ等の顔料粒径が1～20 $\mu$ m程度である場合には有効であるが、電子写真、静電印刷法、インクジェット方式等でのカラー画像形成に使用される顔料は更に粒径が小さいため、分散効果が十分ではない。

## 【0005】

## 【特許文献1】

特開平7-126546号公報（請求項1）

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】



本発明は、電子写真、静電印刷法、インクジェット方式等におけるカラー画像形成方法のために、画像再現性、画像保持性が良好で、且つ、安価で安全性に優れたバランスの良い画像記録用黄色顔料着色剤として好適な、モノアゾ系の画像記録用黄色顔料組成物を提供することをその目的とするものである。

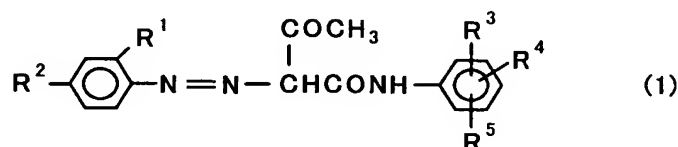
【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の画像記録用黄色顔料組成物は、下記一般式（1）で表されるモノアゾ黄色主顔料と、下記一般式（2）で示されるジスアゾ黄色顔料及び／又は下記一般式（3）で示されるモノアゾ黄色顔料とを含有することを特徴とする。

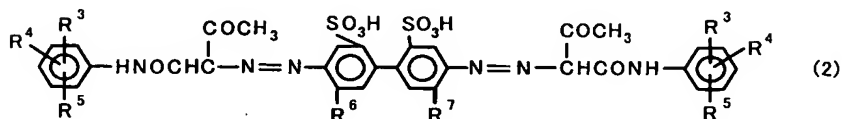
【0008】

【化10】



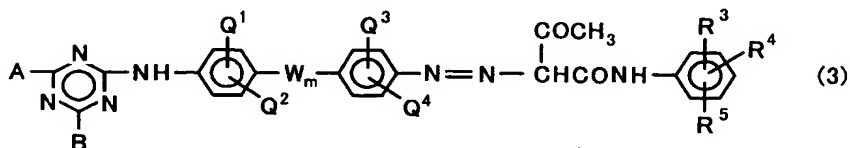
【0009】

【化11】



【0010】

【化12】



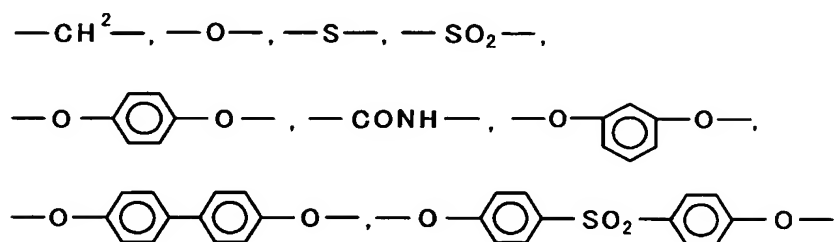
【0011】

ここで、化10～化12に於いて、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は互いに相違する水素原子、塩

素原子、ニトロ基、メチル基又はメトキシ基を表し、 $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ は同じか又は相違する水素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基又はエトキシ基を表し、 $R^6$ 及び $R^7$ はメチル基又はメオキシ基を表し、 $Q^1 \sim Q^4$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～2の低級アルキル基若しくは低級アルコキシ基又は水酸基を表し、 $W$ は、化13に示される基から選択される置換基であり、 $m$ は0又は1の整数を表し、 $A$ 及び $B$ は、それぞれ独立に $-NH-Y-SO_3H$ で示される基又は $-OH$ 基の何れかであり、ここで $Y$ は、エチレン基、フェニレン基及びナフチレン基から選択される基であって置換基を含むものであってもよい。

## 【0012】

## 【化13】



## 【0013】

一般式(1)で表される前記モノアゾ黄色主顔料の含有量は98～80モル%であり、一般式(2)で示される前記ジスアゾ黄色顔料及び／又は一般式(3)で示される前記モノアゾ黄色顔料の合計の含有量が2～20モル%であることが好ましい。

## 【0014】

また、一般式(1)で表される前記モノアゾ黄色主顔料の1次粒子径と、一般式(2)で示される前記ジスアゾ黄色顔料の1次粒子径と、一般式(3)で示される前記モノアゾ黄色顔料の1次粒子径は、何れも0.15～0.2  $\mu m$ の範囲であることが好ましい。

## 【0015】

本発明の画像記録用黄色顔料組成物の製造方法は、一般式(4)で示される一般式(1)のベースと、一般式(5)で示される一般式(2)の前記ジスアゾ黄色顔料のベース及び／又は一般式(6)で示される一般式(3)の前記モノアゾ

黄色顔料のベースとによって構成されるジアゾニウム塩と、一般式(7)で示される、一般式(1)、一般式(2)及び／又は一般式(3)のカップラーとをカップリング反応させることを特徴とする。

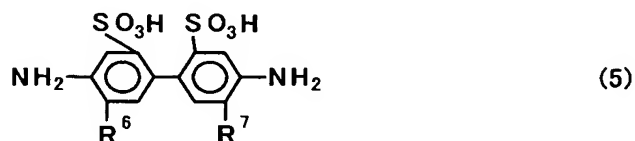
【0016】

【化14】



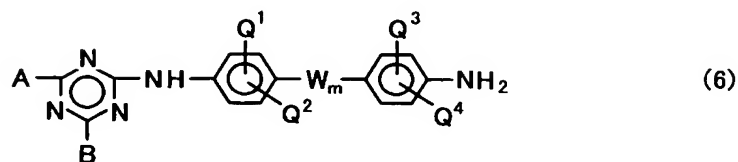
【0017】

【化15】



【0018】

【化16】



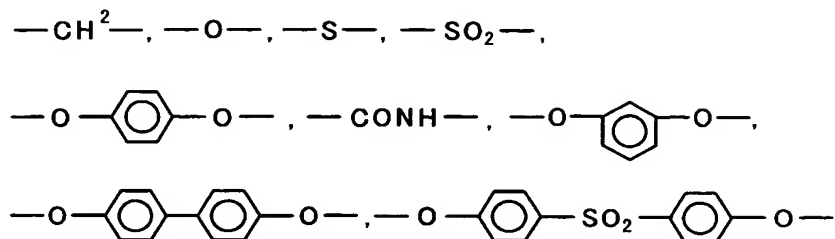
【0019】

ここで、化14～化16に於いて、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は互いに相違する水素原子、塩素原子、ニトロ基、メチル基又はメトキシ基を表し、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ は同じか又は相違する水素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基又はエトキシ基を表し、 $\text{R}^6$ 及び $\text{R}^7$ はメチル基又はメオキシ基を表し、 $\text{Q}^1\sim\text{Q}^4$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～2の低級アルキル基若しくは低級アルコキシ基又は水酸基を表し、 $\text{W}$ は、化17に示される基から選択される置換基であり、 $m$ は0又は1の整数を表し、 $\text{A}$ 及び $\text{B}$ は、それぞれ独立に $\text{-NH-Y-SO}_3\text{H}$ で示される基又は $\text{-OH}$ 基の何れかであり、ここで $\text{Y}$ は、エチレン基、フェニレン基及びナフチレ

ン基から選択される基であって置換基を含むものであってもよい。

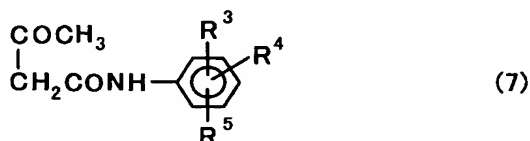
【0020】

【化17】



【0021】

【化18】



【0022】

ここで、上記において、一般式（1）で表される前記モノアゾ黄色主顔料と、前記モノアゾ黄色主顔料とは別個に合成した一般式（2）で示される前記ジスアゾ黄色顔料及び／又は一般式（3）で示される前記モノアゾ黄色顔料とを配合してもよい。

【0023】

また、上記において、一般式（4）で示される一般式（1）のベース98～80モル%と、一般式（5）で示される一般式（2）の前記ジスアゾ黄色顔料のベース及び／又は一般式（6）で示される一般式（3）の前記モノアゾ黄色顔料のベース2～20モル%とによって構成されるジアゾニウム塩と、一般式（7）で示される、一般式（1）、一般式（2）及び／又は一般式（3）のカップラーとをカップリング反応させる構成としてもよい。

【0024】

更に、上記において、一般式（1）で表される前記モノアゾ黄色主顔料98～80モル%と、前記モノアゾ黄色主顔料とは別個に合成した一般式（2）で示さ

れる前記ジスアゾ黄色顔料及び／又は一般式（３）で示される前記モノアゾ黄色顔料 2～20 モル％とを配合することが好ましい。

#### 【0025】

##### 【発明の実施の形態】

以下に、本発明を更に詳細に説明する。

#### 【0026】

モノアゾ黄色主顔料を画像記録用着色剤として使用するためには、これらモノアゾ主顔料本来の特性を維持しつつ、更に光学的特性を改良するに加えて、溶剤、熱等に対する結晶安定性の改良が必要となる。この問題を解決するためには、一般式（１）で示されるモノアゾ黄色主顔料と、このモノアゾ黄色主顔料とは構造が異なり、スルホン酸基を含有した特定の一般式（２）で示されるジスアゾ黄色顔料及び／又は下記一般式（３）で示されるモノアゾ黄色顔料を導入混在させることにより、モノアゾ黄色顔料を含む画像記録用着色組成物の作製過程での結晶成長を防止することができる。

#### 【0027】

一般式（１）で示されるモノアゾ黄色主顔料の配合割合は、98～80 モル％が好ましく、一般式（２）で示されるジスアゾ黄色顔料及び／又は下記一般式（３）で示されるモノアゾ黄色顔料の配合割合は、2～20 モル％が好ましい。また、これらの黄色主顔料及び黄色顔料の１次粒子径は、0.15～0.2  $\mu\text{m}$  以下の小さな数値に設定することにより、モノアゾ黄色顔料を含む画像記録用着色組成物の作製過程での結晶成長を防止することができる。

#### 【0028】

これらスルホン酸基を含有した特定の一般式（２）及び／又は一般式（３）で示される黄色顔料の、一般式（１）で示されるモノアゾ黄色主顔料への導入は、カップリング反応合成時に導入するか、又は、それぞれ別個に合成した顔料をペースト状や粉末状態で混合、配合することにより行うことができる。合成時に導入する場合は、一般式（４）で示されるベース（好ましくは98～80 モル％）と、一般式（５）及び／又は一般式（６）で示されるベース（好ましくは2～20 モル％）とを用いて同時に又は別々にジアゾニウム塩を作製した後、一般式（

7) で示されるカップラーとカップリング反応を行えばよく、また、別個に合成した顔料を混合、配合して導入する場合は、一般式(1)、一般式(2)及び／又は一般式(3)の顔料を用いて別個にカップリング反応を行って顔料を合成した後に、好ましくは2～20モル%になるように混合、配合すればよい。この場合、一般式(1)で示される顔料のカップリング反応合成後に、一般式(2)及び／又は一般式(3)の所定量の顔料ペーストを添加混合して本発明の顔料に仕上げてよいし、又は、各々の粉末状顔料の所定量を配合して仕上げてよい。

#### 【0029】

ここで、一般式(4)で示されるベースの例としては、3-ニトロ-4-トルイジン、p-クロロ-o-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、o-ニトロアニリン、p-メトキシ-o-ニトロアニリン、m-ニトロ-o-アニシジン等が挙げられる。

#### 【0030】

一般式(5)で示されるベースの例としては、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル-6, 6'-ジスルホン酸、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル-6, 6'-ジスルホン酸が挙げられる。

#### 【0031】

一般式(6)で示されるベースは、それぞれ独立に-NH-Y-SO<sub>3</sub>Hで表される基又は-OH基の何れかであるA及びBを有し、Yは、エチレン基、フェニレン基及びナフチレン基から選択される基であって置換基を含むものであってもよい。-NH-Y-SO<sub>3</sub>Hとして使用される代表的なものとしては、タウリン、スルファニル酸、メタニル酸、オルタニル酸、ナフチオン酸、トビアス酸、2-アミノフェノール-4-スルホン酸、2-メトキシアニリン-5-スルホン酸、4-クロルアニリン-3-スルホン酸、2-ニトロアニリン-3-スルホン酸、2-ニトロアニリン-4-スルホン酸、4B酸(p-トルイジン-m-スルホン酸)、2B酸(o-クロロ-p-トルイジン-m-スルホン酸)、C酸(3-アミノ-6-クロロトルエン-4-スルホン酸)、CB酸(3-アミノ-6-クロロ安息香酸-4-スルホン酸)、ガンマー酸(2-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸)等が挙げられる。

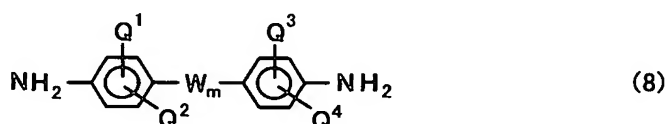
## 【0032】

これら一般式(6)で示されるベースの調製法は、次の(1)及び(2)で示される2つの方法が代表的なものであり、その概略を以下に示す。

(1) まず、一般式(8)で示されるジアミンの1.0モルと塩化シアヌル1.0モルを反応させ、次に、その反応物にタウリン等の $\text{-NH-Y-SO}_3\text{H}$ で示される化合物1.0～2.0モルを反応させればよい。

## 【0033】

## 【化19】



## 【0034】

(2) まず、塩化シアヌル1.0モルと、タウリン等の $\text{-NH-Y-SO}_3\text{H}$ で示される化合物1.0～2.0モルとを反応させ、次に、一般式(8)で示されるジアミンの1.0モルとを反応させればよい。尚、(1)及び(2)で示した方法以外にも様々な調製法を使用することは可能である。

## 【0035】

一般式(7)で示されるカップラーとしては、アセトアセチルアニライド、アセトアセチル-*o*-クロロアニライド、アセトアセチル-*o*-アニシダイド、アセトアセチル-*p*-アニシダイド、アセトアセチル-*o*-トルイダイド、アセトアセチル-*m*-キシリダイド、2,5-ジメトキシ-4-クロロアセトアセチルアニライド、2,5-ジメチルアセトアセチルアニライド、アセトアセチル-*p*-フェニチダイド等が例示できる。

## 【0036】

本発明の目的とする画像記録用黄色顔料組成物を得るには、一般式(1)で示されるモノアゾ黄色主顔料98～80モル%と、スルホン酸基を含有した一般式(2)で示されるジスアゾ黄色顔料及び／又は一般式(3)で示されるモノアゾ黄色顔料を2～20モル%、好ましくは3～15モル%を導入混在させることが

好ましい。ジスアゾ黄色顔料及び／又モノアゾ黄色顔料の導入量が2モル%未満であれば、顔料の1次粒子径が大きくなり、光学的特性の改良が不十分となり、逆に20モル%を越えても色相の鮮明性を阻害し、光学的特性を阻害し、本発明の目的とする画像記録用黄色顔料組成物が得られ難くなる。

#### 【0037】

このようにして得た本発明の顔料は、顔料の1次粒子径を小さくして、透明性、着色力を上げることにより、一般的に耐光性は低下するものであるが、本発明の顔料は従来の未処理のモノアゾ黄色顔料と比較して耐光性の低下は非常に小さく、耐光性が影響する画像保持性には問題のないものであった。

#### 【0038】

以上、述べてきた黄色顔料の、画像記録用着色剤としての基本的な適性有無の判定法としては、従来から一般的で簡易的な方法として知られている次のような方法を採用することができる。即ち、画像記録用黄色顔料組成物がカラートナー用の場合であれば、先ず結着樹脂として通常使用されているポリエステルやアクリルのような樹脂に、顔料を高濃度、高分散化したマスターバッチを調製し、次に、このマスターバッチの顔料分が3～5重量%になるように、テトラヒドロフラン、酢酸エチル等の溶剤で希釈した上記樹脂・顔料分散液を調製し、これを透明フィルムに展色して試料を作成する。この試料をオーバーヘッドプロジェクター（OHP）にセットし、その透過色を目視により判定する。これと併せて、同じく作製した試料の分光透過率特性（Y値、透過率）を測色する。又、耐光性もフェドメーターで一定時間照射を行い、同分光測色計で測色する。更に、電子顕微鏡により得られたモノアゾ黄色顔料の形状等も観察し、これらの結果を総合して判定することができる。

#### 【0039】

尚、上記の方法によって製造された画像記録用黄色顔料組成物からカラートナーを製造するためには、従前の手順に従って以下のように行うとよい。すなわち、線状ポリエステル樹脂（ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物－テレフタル酸縮合生成物、軟化点107℃、ガラス転移点63℃）、又はスチレンアクリル樹脂（スチレン／ブチルメタクリレート共重合体であって、軟化点115



℃、ガラス転移点 63℃) 等の結着樹脂 55～75 重量部、好ましくは 60～65 重量部ををニーダーに投入し、105～135℃、好ましくは 110～120℃で加熱溶融した中に、本発明の黄色顔料 25～45 重量部、好ましくは 35～40 重量部を少しずつ投入してマスターバッチを作製する。次に、このマスターバッチ 7～20 重量部、好ましくは 10～15 重量部を、前記線状ポリエステル樹脂又はスチレンアクリル樹脂等の結着樹脂 80～93 重量部、好ましくは 85～90 重量部に、適量の電荷調整剤と共に添加して希釈し、105～135℃、好ましくは 110～120℃で溶融、混練する。これを冷却後、粉碎して得られる粉体を分級し、平均粒径 5～12  $\mu\text{m}$  として、更に流動性向上剤、クリーニング助剤等を添加してカラートナーを得る。

#### 【0040】

また、画像記録用黄色顔料組成物が、水性インクジェット用の場合には、先ず通常使用されている分散能のあるアクリル系のような樹脂を使い、20～30%の高濃度・高分散化した顔料の水系分散体を作り、その顔料平均粒径及び粘度を測定する。次に、この分散体の顔料分が 3～5 重量%になるように、水／グリセリン等の溶剤で希釈した上記樹脂・顔料分散液を調製し、これを水性インクジェット用インク用の専用紙に展色して試料を作製する。

#### 【0041】

この試料の光学濃度 [Optical Density =  $\log_{10}$  (入射光量 / 出射光量)、以下 OD 値という。] をマクベス濃度計で測色する。又、同じ試料の耐光性もフェドメーターで一定時間照射を行い、同分光測色計で測色する。これらの顔料の平均粒径、粘度、OD 値及び耐光性の結果や電子顕微鏡により得られたモノアこの試料のアゾ黄色顔料の形状等も観察し、これらの結果を総合して判定する。

#### 【0042】

上記の方法によって製造された画像記録用黄色顔料組成物から、水性インクジェット用インクを製造する場合には、公知の構成主成分として、分散剤（界面活性剤又は水溶性樹脂）、表面張力調整剤（界面活性剤）、水溶性有機溶剤、防腐剤、pH 調整剤、防錆剤等を必要により添加してもよい。

#### 【0043】

上記の場合の水性インクジェット用インクに適した分散剤としては、公知のものが全て使用可能であり、アニオン系又はノニオン系の界面活性剤であって顔料の分散剤として用いられているものを全て使用することができる。例えば、アニオン性活性剤としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルジアリールエーテルジスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル硫酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル塩、グリセロールボレイト脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセロール脂肪酸エステルを挙げることができ、ノニオン性活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステルポリオキシエチレンアルキルアミン等を挙げることができる。これらの分散剤は、黄色インクの全重量に対して0.3～40重量%の範囲で使用される。

#### 【0044】

また、本発明の水性インクジェット用インクに適した分散剤として、分散能を有する水溶性樹脂を使用することもできる。本発明において好適に使用される水溶性樹脂としては、一旦溶媒に溶けてしまえばインクジェット用プリンターの使用温度又は室温で、顔料の析出やゲル化が生じないものが選ばれる。使用し得る水溶性樹脂としては、例えばアクリル系樹脂を挙げることができ、具体的にはスチレンーアクリル酸共重合体、アクリル酸ーアクリル酸エステル共重合体、スチレンーアクリル酸ーアクリル酸エステル共重合体、スチレンーメタクリル酸共重合体、スチレンーメタクリル酸ーアクリル酸エステル共重合体、スチレンー $\alpha$ -メチルスチレンーアクリル酸共重合体、スチレンー $\alpha$ -メチルスチレンーアクリル酸ーアクリル酸エステル共重合体、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ビニルナフタレンーアクリル酸共重合物の塩、スチレンーマレイン酸共重合物の塩、

スチレンー無水マレイン酸共重合物の塩、ビニルナフタレンーマレイン酸共重合物の塩等を挙げることができる。また、アクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリルアミド、塩化ビニル、塩化ビニリデン、エチレン、ヒドロキシエチルアクリレート等のモノマーが共重合されてもよい。更に、これらは、単独又は複数の組み合わせで添加してもよい。これらの分散剤は、黄色インク的全重量に対して0.1～30重量%、好ましくは1～30重量%の範囲で使用される。

#### 【0045】

本発明において好適に使用される表面張力調整剤としては、調合されるインクに悪影響を及ぼさないものであれば、公知のものを全て使用することができる。表面張力調整剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系の何れの界面活性剤をも使用することができる。具体的には、アニオン系界面活性剤として、ポリエチレングリコールアルキルエーテル硫酸エステル塩、高級アルコール硫酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物等を例示することができ、カチオン系界面活性剤としては、ポリ2-ビニルピリジン誘導体、ポリ4-ビニルピリジン誘導体等を例示することができ、ノニオン系界面活性剤として、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン等を例示することができる。

#### 【0046】

インクの物性を所望の値に調整するため、及びインクの乾燥を防止するために、水と下記の水溶性有機溶剤とを混合して使用することもできる。即ち、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコールのような炭素数1～4のアルキルアルコール、アセトンやアセトンアルコールのようなケトン又はケトンアルコール、テトラヒドロフランやジオキサンのようなエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル等の多価アルコール及びそのエーテル、アセテート類、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチ

ルイミダゾリノン、ジメチルホルムアミド、トリエタノールアミン等の含窒素化合物である。これらの水溶性有機溶剤は、一種類または二種類以上を使用することができる。水溶性有機溶剤の使用量は特に限定されないが、一般的には黄色インクの全重量に対して3～50重量%の範囲である。

#### 【0047】

本発明に用いることのできる防腐剤としては、調合されるインクに悪影響を及ぼさないものであれば公知のものを全て使用することができる。例えば、デヒドロ硫酸ナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン等を挙げることができる。

#### 【0048】

本発明において好適に使用されるpH調整剤としては、調合されるインクに悪影響を及ぼさずに所望のpHに制御できるものであれば殆どのものを使用することができる。具体的には、低級アルカノールアミンや水酸化アンモニウム等が挙げられる。

#### 【0049】

本発明において好適に使用される防錆剤としては、調合されるインクに悪影響を及ぼさなければ公知のものを全て使用することができる。例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモニウム、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト等がある。

#### 【0050】

また、印刷物に光沢等を与えるために、必要に応じて、例えばビニルピロリドンの低縮合物、アクリル樹脂、スチレン-マレイン酸樹脂等を使用することができる。

#### 【0051】

上記のモノアゾ黄色顔料を分散させる媒体としては、純水及び一般的な有機溶剤を使用することができる。例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、グリセリン等を例示することができる。

## 【0052】

なお、本発明に於いては、カップリング反応合成後に、脂肪酸エステルを添加して表面処理し、熱処理などの後処理を行うことが、分散性を向上させるうえで好ましい。ここで、脂肪酸エステルとは、以下に示すような酸とアルコールとの脱水縮合により得られる縮合物をいい、酸としては、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘニン酸、牛脂肪酸、マレイン酸、メタクリル酸、2-エチルヘキサン酸、フタル酸、アジピン酸、トリメリット酸等が挙げられ、一方、アルコールとしては、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n-オクチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、n-デシルアルコール、イソデシルアルコール、ラウリルアルコール、イソトリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ベヘニルアルコール、オクチルドデシルアルコール等が挙げられる。

## 【0053】

## 【実施例】

以下に、実施例、比較例を挙げ、本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。尚、特に断らない限り、以下の実施例、比較例等に於ける%は重量%を表している。

## 【0054】

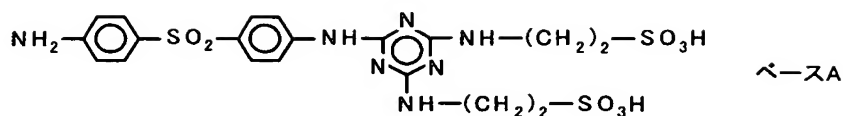
## [顔料の合成]

## (実施例1)

水700gと、35%塩酸315g(3.02モル)の混合溶液中に、m-ニトロ-ο-アニシジン181.4g(1.08モル)とベースA68.8g(0.12モル)を加えて、攪拌して分散させる。この分散液に、氷を約600g加えて冷却後、水100gに亜硝酸ソーダ87g(1.26モル)を溶解した液を加え、10℃以下を保持しつつ1時間攪拌し、スルファミン酸で過剰の亜硝酸を消失させた後、濾過を行ってジアゾ化液とした。

## 【0055】

## 【化20】



## 【0056】

一方、カップラー液は、次のようにして調製した。水8900gに酢酸ソーダ100g(0.74モル)を溶解した後、アセトアセチル-*o*-アニシダイド256.7g(1.24モル)を加えて分散させ、次に、30%苛性ソーダ185g(1.39モル)を加えて溶解させた液に、80%酢酸110g(1.47モル)を滴下してpH6とし、温度25℃に調整してカップラー液とした。

## 【0057】

このカップラー液に上記のジアゾ化液を120分で滴下してカップリング反応を終了した。次に、90℃に昇温して30分間熱処理した。以後は濾過、水洗して副生塩等を除去し、乾燥機で80℃乾燥した。この乾燥顔料を粉碎して得られた黄色顔料組成物の収量は、497.0g(1.17モル)で、顔料の平均粒径は0.08μmであった。

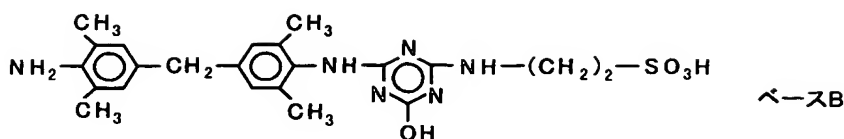
## 【0058】

## (実施例2)

水700gと、35%塩酸315g(3.02モル)の混合溶液中に、*m*-ニトロ-*o*-アニシジン185.5g(1.10モル)とベースB45.3g(0.10モル)を加えて、攪拌して分散させる。この分散液に、氷を約600g加えて冷却後、水100gに亜硝酸ソーダ87g(1.26モル)を溶解した液を加え、10℃以下を保持しつつ1時間攪拌し、スルファミン酸で過剰の亜硝酸を消失させた後、濾過を行ってジアゾ化液とした。

## 【0059】

## 【化 2 1】



## 【0060】

一方、カップラー液は、次のようにして調製した。水 8900 g に酢酸ソーダ 100 g (0.74 モル) 溶解した後、アセトアセチル-*o*-アニシダイド 256.7 g (1.24 モル) を加えて分散させ、次に、30% 苛性ソーダ 185 g (1.39 モル) を加えて溶解させた液に、80% 酢酸 110 g (1.47 モル) を滴下して pH 6 とし、温度 25℃ に調整してカップラー液とした。このカップラー液に上記のジアゾ化液を 120 分で滴下してカップリング反応を終了した。次に、90℃ に昇温して 30 分間熱処理した。以後は濾過、水洗して副生塩等を除去し、乾燥機で 80℃ 乾燥した。この乾燥顔料を粉碎して得られた黄色顔料組成物の収量は、477.8 g (1.16 モル) で、顔料の平均粒径は、0.14 μm であった。

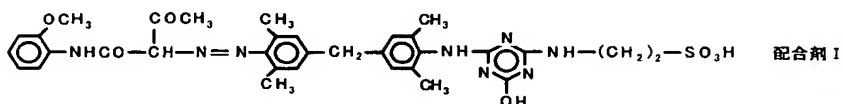
## 【0061】

## (実施例 3)

下記のようにして調製した配合用ベース顔料 I を 450 g と、下記の配合剤(I) 50 g を粉末状で配合して、平均粒径が 0.16 μm で、配合用ベース顔料／配合剤(I) = 94／6 (モル%) の本実施例の顔料組成物を得た。

## 【0062】

## 【化 2 2】



## 【0063】

## 〔配合用ベース顔料 I の調製〕

水 700 g と、35% 塩酸 315 g (3.02 モル) の混合溶液中に、*m*-ニ

トローオーアニシジン 197.6 g (1.18 モル) と、3, 3'-ジメチルー 4, 4'-ジアミノビフェニルー 6, 6'-ジスルホン酸 8.9 g (0.02 モル) を加えて、攪拌して分散させる。この分散液に、氷を約 600 g 加えて冷却後、水 100 g に亜硝酸ソーダ 87 g (1.26 モル) を溶解した液を加え、10℃以下を保持しつつ1時間攪拌し、スルファミン酸で過剰の亜硝酸を消失させた後、濾過を行ってジアゾ化液とした。

#### 【0064】

一方、カップラー液は、次のようにして調製した。水 8900 g に酢酸ソーダ 100 g (0.74 モル) 溶解した後、アセトアセチルーオーアニシダイド 260.8 g (1.26 モル) を加えて分散させ、次に、30%苛性ソーダ 185 g (1.39 モル) を加えて溶解させた液に、80%酢酸 110 g (1.47 モル) を滴下して pH 6 とし、温度 25℃に調整してカップラー液とした。

#### 【0065】

このカップラー液に上記のジアゾ化液を 120 分で滴下してカップリング反応を終了した。次に、90℃に昇温して 30 分間熱処理した。以後は濾過、水洗して副生塩等を除去し、乾燥機で 80℃乾燥した。この乾燥顔料を粉碎して配合用ベース顔料 I を得た。その顔料の収量は、447.2 g (1.15 モル) であった。

#### 〔配合剤(I)の調製〕

水 180 g と、35%塩酸 29.2 g (0.28 モル) の混合溶液中に、ベース B 37.8 g (0.08 モル) を加えて、攪拌して分散させる。この分散液に、氷を約 200 g 加えて冷却後、水 30 g に亜硝酸ソーダ 6.1 g (0.09 モル) を溶解した液を加え、10℃以下を保持しつつ1時間攪拌し、スルファミン酸で過剰の亜硝酸を消失させた後、濾過を行ってジアゾ化液とした。

#### 【0066】

一方、カップラー液は、次のようにして調製した。水 550 g に 30%苛性ソーダ 38.0 g (0.29 モル) を加えた液に、アセトアセチルーオーアニシダイド 18.2 g (0.09 モル) を加えて溶解した後、80%酢酸 22.8 g (0.30 モル) を滴下して pH 6 とし、温度 25℃に調整してカップラー液とし



た。このカップラー液に上記のジアゾ化液を 4 0 分で滴下してカップリング反応を終了した。次に、その合成液を 7 0 °C に昇温した後、6 0 分間熟成した。以後は濾過、水洗して副生塩等を除去し、乾燥機で 8 0 °C 乾燥した。この乾燥顔料を粉碎して配合剤 (I) のモノアゾ黄色顔料を得た。その収量は、5 6 . 0 g ( 0 . 0 8 モル) であった。

#### 【 0 0 6 7 】

##### (実施例 4)

水 7 0 0 g と 3 5 % 塩酸 3 1 5 g ( 3 . 0 2 モル) との混合溶液中に、m-ニトロ-o-アニシジン 2 0 1 . 6 g ( 1 . 2 0 モル) を加えて、攪拌して分散させる。この分散液に、氷を約 6 0 0 g 加えて冷却後、水 1 0 0 g に亜硝酸ソーダ 8 7 g ( 1 . 2 6 モル) を溶解した液を加え、1 0 °C 以下を保持しつつ 1 時間攪拌し、スルファミン酸で過剰の亜硝酸を消失させた後、濾過を行ってジアゾ化液とした。

#### 【 0 0 6 8 】

一方、カップラー液は、次のようにして調製した。水 8 9 0 0 g に酢酸ソーダ 1 0 0 g ( 0 . 7 4 モル) 溶解した後、アセトアセチル-o-アニシダイド 2 5 6 . 7 g ( 1 . 2 4 モル) を加えて分散させ、次に、3 0 % 苛性ソーダ 1 8 5 g ( 1 . 3 9 モル) を加えて溶解させた液に、8 0 % 酢酸 1 1 0 g ( 1 . 4 7 モル) を滴下して pH 6 とし、温度 2 5 °C に調整してカップラー液とした。このカップラー液に上記のジアゾ化液を 1 2 0 分で滴下してカップリング反応を終了した。

#### 【 0 0 6 9 】

次に、別個に作製した配合剤 (I) の乾燥前の濾過、水洗して副生塩等を除去した顔料ペースト (顔料分 3 6 . 6 %) 3 3 9 . 3 g を投入し、8 0 °C に昇温して 3 0 分間熱処理した。以後は濾過、水洗して副生塩等を除去し、乾燥機で 8 0 °C 乾燥した。この乾燥顔料を粉碎して得られた黄色顔料組成物の収量は、6 2 1 . 0 g ( 1 . 0 6 モル) であった。顔料の平均粒径は、0 . 1 5  $\mu$ m で、配合用ベース顔料 / 配合剤 (I) = 8 8 / 1 2 (モル%) の本発明の顔料を得た。

#### 【 0 0 7 0 】

## (比較例 1)

水 700 g と 35% 塩酸 315 g (3.02 モル) との混合溶液中に、m-ニトロ-*o*-アニシジン 201.6 g (1.20 モル) を加えて、攪拌して分散させた。この分散液に、氷を約 600 g 加えて冷却後、水 100 g に亜硝酸ソーダ 87 g (1.26 モル) を溶解した液を加え、10℃以下を保持しつつ 1 時間攪拌し、スルファミン酸で過剰の亜硝酸を消失させた後、濾過を行ってジアゾ化液とした。

## 【0071】

一方、カップラー液は、次のようにして調製した。水 4000 g に酢酸ソーダ 100 g (0.74 モル) 溶解した後、アセトアセチル-*o*-アニシダイド 256.7 g (1.24 モル) を加えて分散させ、次に、30% 苛性ソーダ 185 g (1.39 モル) を加えて溶解させた液に、80% 酢酸 110 g (1.47 モル) を滴下して pH 6 とし、温度 25℃ に調整してカップラー液とした。このカップラー液に上記のジアゾ化液を 120 分で滴下してカップリング反応を終了した。次に、30 分間攪拌した後、水酸化ナトリウム水溶液で pH を 10 に調製して 90℃ に昇温 30 分間熟成した。以後は濾過、水洗して副生塩等を除去し、乾燥機で 100℃ 乾燥した。この乾燥顔料を粉碎して得られた黄色顔料組成物の収量は 460.7 g (1.19 モル) で、顔料の平均粒径は 0.45  $\mu$ m であった。

## 【0072】

## (比較例 2)

水 700 g と 35% 塩酸 315 g (3.02 モル) との混合溶液中に、m-ニトロ-*o*-アニシジン 199.9 g (1.19 モル) と、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル-6,6'-ジスルホン酸 3.7 g (0.01 モル) を加えて、攪拌して分散させた。この分散液に、氷を約 600 g 加えて冷却後、水 100 g に亜硝酸ソーダ 87 g (1.26 モル) を溶解した液を加え、10℃以下を保持しつつ 1 時間攪拌し、スルファミン酸で過剰の亜硝酸を消失させた後、濾過を行ってジアゾ化液とした。

## 【0073】

一方、カップラー液は、次のようにして調製した。水 8900 g に酢酸ソーダ

100 g (0.74 モル) 溶解した後、アセトアセチル-*o*-アニシダイド 258.8 g (1.25 モル) を加えて分散させ、次に、30%苛性ソーダ 185 g (1.39 モル) を加えて溶解させた液に、80%酢酸 110 g (1.47 モル) を滴下して pH 6 とし、温度 25℃ に調整してカップラー液とした。このカップラー液に上記のジアゾ化液を 120 分で滴下してカップリング反応を終了した。次に、90℃ に昇温して 30 分間熱処理した。以後は濾過、水洗して副生塩等を除去し、乾燥機で 80℃ 乾燥した。この乾燥顔料を粉碎して得られた黄色顔料組成物の収量は 459.6 g (1.19 モル) で、顔料の平均粒径は 0.30  $\mu$ m であった。

#### 【0074】

##### (実施例 5)

水 1100 g と 35%塩酸 375 g (3.596 モル) との混合溶液中に、3-ニトロ-4-トルイジン 171.8 g (1.13 モル) と、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル-6,6'-ジスルホン酸 48.4 g (0.13 モル) を加えて、攪拌して分散させた。この分散液に、氷を約 700 g 加えて冷却後、水 130 g に亜硝酸ソーダ 100 g (1.45 モル) を溶解した液を加え、10℃ 以下を保持しつつ 1 時間攪拌し、スルファミン酸で過剰の亜硝酸を消失させた後、濾過を行ってジアゾ化液とした。

#### 【0075】

一方、カップラー液は、次のようにして調製した。水 7500 g に酢酸ソーダ 110 g (0.809 モル) 溶解した後、アセトアセチルアニライド 230.1 g (1.30 モル) を加えて分散させ、次に、30%苛性ソーダ 173 g (1.30 モル) を加えて溶解させた液に、80%酢酸 103 g (1.373 モル) を加えて溶解させた溶液を滴下して pH 6 とし、温度 25℃ に調整してカップラー液とした。このカップラー液に、上記のジアゾ化液を 120 分で滴下してカップリング反応を終了した。次に、90℃ に昇温して 30 分間熱処理した。以後は濾過、水洗して副生塩等を除去し、乾燥機で 80℃ 乾燥した。この乾燥顔料を粉碎して得られた黄色顔料組成物の収量は、465.5 g (1.22 モル) で、顔料の平均粒径は 0.09  $\mu$ m であった。

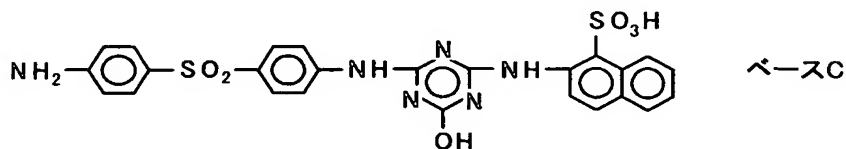
## 【0076】

## (実施例6)

水1100gと35%塩酸375g(3.596モル)との混合溶液中に、3-ニトロ-4-トルイジン162.6g(1.07モル)とベースC107.4g(0.19モル)を加えて、攪拌して分散させた。この分散液に、氷を約700g加えて冷却後、水130gに亜硝酸ソーダ100g(1.45モル)を溶解した液を加え、10℃以下を保持しつつ1時間攪拌し、スルファミン酸で過剰の亜硝酸を消失させた後、濾過を行ってジアゾ化液とした。

## 【0077】

## 【化23】



## 【0078】

一方、カップラー液は、次のようにして調製した。水5300gに酢酸ソーダ110g(0.809モル)溶解した後、アセトアセチルアニライド230.1g(1.30モル)を加えて分散させ、次に、80%酢酸103g(1.373モル)を滴下してpH6とし、温度25℃に調整してカップラー液とした。このカップラー液に、上記のジアゾ化液を120分で滴下してカップリング反応を終了した。次に、90℃に昇温して30分間熱処理した。以後は濾過、水洗して副生塩等を除去し、乾燥機で80℃乾燥した。この乾燥顔料を粉碎して得られた黄色顔料組成物の収量は、487.0g(1.22モル)で、顔料の平均粒径は、0.12μmであった。

## 【0079】

## (比較例3)

水1100gと35%塩酸375g(3.596モル)との混合溶液中に、3-ニトロ-4-トルイジン199.1g(1.31モル)を加えて、攪拌して分散させた。この分散液に、氷を約700g加えて冷却後、水130gに亜硝酸ソーダ100g(1.45モル)を溶解した液を加え、10℃以下を保持しつつ1

時間攪拌し、スルファミン酸で過剰の亜硝酸を消失させた後、濾過を行ってジアゾ化液とした。

#### 【0080】

一方、カップラー液は、次のようにして調製した。水 5000 g に酢酸ソーダ 110 (0.809 モル) 溶解した後、アセトアセチルアニライド 226.6 g (1.28 モル) を加えて分散させ、次に、30%苛性ソーダ 173 g (1.30 モル) を加えて溶解させた液に、80%酢酸 103 g (1.373 モル) を滴下して pH 6 とし、温度 25℃ に調整してカップラー液とした。このカップラー液に、上記のジアゾ化液を 120 分で滴下してカップリング反応を終了した。次いで水酸化ナトリウム水溶液で pH を 10 に調整して 90℃ に昇温して 30 分間熱処理した。以後は濾過、水洗して副生塩等を除去し、乾燥機で 100℃ 乾燥した。この乾燥顔料を粉碎して得られた黄色顔料組成物の収量は、427.8 g (1.26 モル) で、顔料の平均粒径は 0.56  $\mu\text{m}$  であった。

#### 【0081】

(比較例 4)

水 1100 g と 35%塩酸 375 g (3.596 モル) との混合溶液中に、3-ニトロ-4-トルイジン 190.0 g (1.25 モル) とベース C 5.7 g (0.01 モル) を加えて、攪拌して分散させた。この分散液に、水を約 700 g 加えて冷却後、水 130 g に亜硝酸ソーダ 100 g (1.45 モル) を溶解した液を加え、10℃ 以下を保持しつつ 1 時間攪拌し、スルファミン酸で過剰の亜硝酸を消失させた後、濾過を行ってジアゾ化液とした。

#### 【0082】

一方、カップラー液は、次のようにして調製した。水 5300 g に酢酸ソーダ 110 g (0.809 モル) 溶解した後、アセトアセチルアニライド 226.6 g (1.28 モル) を加えて分散させ、次に、80%酢酸 103 g (1.373 モル) を滴下して pH 6 とし、温度 25℃ に調整してカップラー液とした。このカップラー液に、上記のジアゾ化液を 120 分で滴下してカップリング反応を終了した。次に、90℃ に昇温して 30 分間熱処理した。以後は濾過、水洗して副生塩等を除去し、乾燥機で 80℃ 乾燥した。この乾燥顔料を粉碎して得られた黄

色顔料組成物の収量は、329.6 g (1.21 モル) で、顔料の平均粒径は 0.22  $\mu\text{m}$  であった。

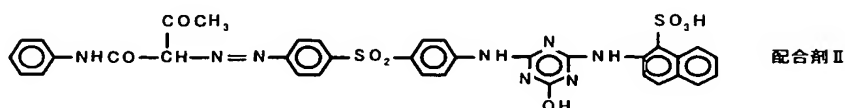
### 【0083】

(実施例 7)

比較例 4 の顔料 360 g と下記の配合剤(II) 140 g とを粉末状で配合して、平均粒径が 0.18  $\mu\text{m}$  で、配合用ベース顔料／配合剤(II) = 85／15 (モル%) の本実施例の顔料組成物を得た。

### 【0084】

【化 2 4】



### 【0085】

〔配合剤(II)の調製〕

水 450 g と 35% 塩酸 84.5 g (0.81 モル) の混合溶液中に、ベース C 114.4 g (0.20 モル) を加えて、攪拌して分散させる。この分散液に、水を約 200 g 加えて冷却後、水 75 g に亜硝酸ソーダ 16.8 g (0.24 モル) を溶解した液を加え、10℃以下を保持しつつ 1 時間攪拌し、スルファミン酸で過剰の亜硝酸を消失させた後、濾過を行ってジアゾ化液とした。

### 【0086】

一方、カップラー液は、次のようにして調製した。水 1500 g に、30% 苛性ソーダ 100.0 g (0.75 モル) を加えた液に、アセトアセチルアニライド 37.6 g (0.21 モル) を加えて溶解した後、80% 酢酸 63.9 g (0.85 モル) を滴下して pH 6 とし、温度 25℃ に調整してカップラー液とした。このカップラー液に上記のジアゾ化液を 40 分で滴下してカップリング反応を終了し、60 分間攪拌した。次に、その合成液を 80℃ に昇温した後、30 分間熱処理した。以後は濾過、水洗して副生塩等を除去し、乾燥機で 80℃ 乾燥した。この乾燥顔料を粉碎して配合剤(II)のモノアゾ黄色顔料を得た。その収量は 142.5 g (0.19 モル) であった。

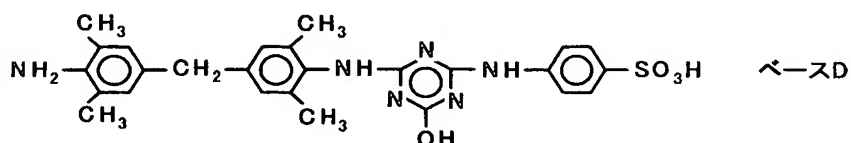
## 【0087】

## (実施例 8)

水 600 g と 35% 塩酸 320 g (3.068 モル) との混合溶液中に、p-クロロ-*o*-ニトロアニリン 186.3 g (1.08 モル) と ベース D 62.4 g (0.12 モル) を加えて、攪拌して分散させた。この分散液に、水を約 600 g 加えて冷却後、水 100 g に亜硝酸ソーダ 88 g (1.275 モル) を溶解した液を加え、10℃以下を保持しつつ1時間攪拌し、スルファミン酸で過剰の亜硝酸を消失させた後、濾過を行ってジアゾ化液とした。

## 【0088】

## 【化 25】



## 【0089】

一方、カップラー液は、次のようにして調製した。水 9200 g にアセトアセチル-*o*-クロロアニリド 251.7 g (1.19 モル) を加えて分散させ、次に、30% 苛性ソーダ 180 g を加えて溶解させた。80% 酢酸 160 g (2.133 モル) を滴下して pH 6 とし、温度 25℃ に調整してカップラー液とした。

## 【0090】

このカップラー液に上記のジアゾ化液を 120 分で滴下してカップリング反応を終了した。次に、90℃ に昇温して 30 分間熱処理した。以後は濾過、水洗して副生塩等を除去し、乾燥機で 80℃ 乾燥した。この乾燥顔料を粉碎して得られた黄色顔料組成物の収量は、307.0 g (1.15 モル) で、顔料の平均粒径は 0.10 μm であった。

## 【0091】

## (比較例 5)

水 600 g と 35% 塩酸 320 g (3.068 モル) との混合溶液中に、p-

クロロ-*o*-ニトロアニリン 207.0 g (1.20 モル) を加えて、攪拌して分散させた。この分散液に、氷を約 600 g 加えて冷却後、水 100 g に亜硝酸ソーダ 88 g (1.275 モル) を溶解した液を加え、10℃以下を保持しつつ 1 時間攪拌し、スルファミン酸で過剰の亜硝酸を消失させた後、濾過を行ってジアゾ化液とした。

#### 【0092】

一方、カップラー液は、次のようにして調製した。水 13100 g にアセトアセチル-*o*-クロロアニリド 247.5 g (1.17 モル) を加えて分散させ、次に、30%苛性ソーダ 180 g を加えて溶解させた。80%酢酸 160 g (2.133 モル) を滴下して pH 6 とし、温度 25℃に調整してカップラー液とした。

#### 【0093】

このカップラー液に上記のジアゾ化液を 120 分で滴下してカップリング反応を終了した。次に、苛性ソーダ液を加えて pH を約 10 に補正した後、90℃に昇温して 30 分間熱処理した。以後は濾過、水洗して副生塩等を除去し、乾燥機で 100℃乾燥した。この乾燥顔料を粉碎して得られた黄色顔料組成物の収量は、452.0 g (1.14 モル) で、顔料の平均粒径は 0.38  $\mu$ m であった。

#### 【0094】

(実施例 9)

水 600 g と 35%塩酸 320 g (3.068 モル) との混合溶液中に、*p*-クロロ-*o*-ニトロアニリン 207.0 g (1.20 モル) を加えて、攪拌して分散させた。この分散液に、氷を約 600 g 加えて冷却後、水 100 g に亜硝酸ソーダ 88 g (1.275 モル) を溶解した液を加え、10℃以下を保持しつつ 1 時間攪拌し、スルファミン酸で過剰の亜硝酸を消失させた後、濾過を行ってジアゾ化液とした。

#### 【0095】

一方、カップラー液は、次のようにして調製した。水 13100 g にアセトアセチル-*o*-クロロアニリド 247.5 g (1.17 モル) を加えて分散させ、次に、30%苛性ソーダ 180 g を加えて溶解させた。80%酢酸 160 g (2



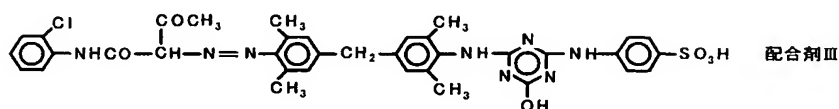
． 133モル)を滴下してpH6とし、温度25℃に調整してカップラー液とした。

#### 【0096】

このカップラー液に上記のジアゾ化液を120分で滴下してカップリング反応を終了した。次に、後述するようにして別個に調製した配合剤(III)の顔料ペー  
スト(顔料分37.3%)258.7gを投入し、80℃に昇温して30分間混  
合、熱処理し、配合用ベース顔料を得た。以後は濾過、水洗して副生塩等を除去  
し、乾燥機で80℃乾燥した。この乾燥顔料を粉碎して得られた黄色顔料組成物  
の収量は、548.1g(1.15モル)であった。顔料の平均投径は0.17  
μmで、配合用ベース顔料/配合剤(III)=90/10(モル%)の本発明の顔  
料を得た。

#### 【0097】

#### 【化26】



#### 【0098】

#### 〔配合剤(III)の顔料ペースト調製〕

水400gと35%塩酸58.4g(0.56モル)との混合溶液中に、ベ  
ースD83.2g(0.18モル)を加えて、攪拌して分散させる。この分散液に  
、水を約500g加えて冷却後、水70gに亜硝酸ソーダ12.2g(0.18  
モル)を溶解した液を加え、10℃以下を保持しつつ1時間攪拌し、スルファミ  
ン酸で過剰の亜硝酸を消失させた後、濾過を行ってジアゾ化液とした。

#### 【0099】

一方、カップラー液は、次のようにして調製した。水1200gに 30%苛  
性ソーダ76.0g(0.57モル)を加えた液に、アセトアセチル-*o*-クロ  
ロアニリド38.0g(2.14モル)を加えて溶解した後、80%酢酸45.  
6g(0.61モル)を滴下してpH6とし、温度25℃に調整してカップラー  
液とした。このカップラー液に上記のジアゾ化液を40分で滴下してカップリン

グ反応を終了し、60分間攪拌した。次に、その合成液を80℃に昇温した後、30分間熱処理した。以後は濾過、水洗して副生塩等を除去し、乾燥機で80℃乾燥した。この乾燥顔料を粉碎して配合剤(III)のモノアゾ黄色顔料を得た。その収量は116.4g(0.16モル)であった。

#### 【0100】

##### (実施例10)

水600gと35%塩酸320g(3.068モル)の混合溶液中に、p-クロロ-ο-ニトロアニリン207.0g(1.20モル)を加えて、攪拌して分散させた。この分散液に、氷を約600g加えて冷却後、水100gに亜硝酸ソーダ88g(1.275モル)を溶解した液を加え、10℃以下を保持しつつ1時間攪拌し、スルファミン酸で過剰の亜硝酸を消失させた後、濾過を行ってジアゾ化液とした。

#### 【0101】

一方、カップラー液は、次のようにして調製した。水13100gにアセトアセチル-ο-クロロアニリド247.5g(1.17モル)を加えて分散させ、次に、30%苛性ソーダ180gを加えて溶解させた。80%酢酸160g(2.133モル)を滴下してpH6とし、温度25℃に調整してカップラー液とした。

#### 【0102】

このカップラー液に上記のジアゾ化液を120分で滴下してカップリング反応を終了した。次に、別個に調製した配合剤(II)の顔料ペースト(顔料分35.6%)444.1gを投入し、80℃に昇温して30分間混合、熱処理した。以後は濾過、水洗して副生塩等を除去し、乾燥機で80℃乾燥した。この乾燥顔料を粉碎して得られた黄色顔料組成物の収量は611.0g(1.15モル)であった。顔料の平均粒径は0.16μmで、配合用ベース顔料/配合剤(II)=85/15(モル比)の本発明の顔料を得た。

#### 【0103】

以上のようにして得られた顔料につき、画像記録の例としてカラートナーを取りあげて以下に述べる。

## 【 0 1 0 4 】

## 〔試料の作成〕

実施例 1 ～ 1 0 及び比較例 1 ～ 5 のモノアゾ黄色顔料を用いて、カラートナー用着色剤としての基本的な適性の有無を試験するための試料を、次の手順で作成した。まず、結着樹脂としての線状ポリエステル樹脂（ビスフェノール A のエチレンオキサイド付加物－テレフタル酸縮合生成物、軟化点：1 0 7℃、ガラス転移点：6 3℃）6 0 部をニーダーに投入し、1 1 0 ～ 1 1 2℃で加熱溶解した中に、試験顔料 4 0 重量部を少しずつ投入し、常法により顔料分 4 0 % のマスターバッチを作製した。

## 【 0 1 0 5 】

次に、このマスターバッチ 1 0 重量部をテトラヒドロフラン溶剤 9 0 重量部に溶解し、各々、顔料分 4 % の黄色顔料分散液を調製した。この顔料分散液を、0 . 1 5 mm バークォーターで、透明フィルム及び白アート紙に展色し、透明フィルムへの展色物は光学的特性値の測定用に、白アート紙への展色物は耐光性測定用の試料とした。

## 【 0 1 0 6 】

## （比較例 6）

市販のベンジジン系ジスアゾ顔料、Pigment Yellow 1 7 0 5（山陽色素社製、P. Y - 1 7）を使用して、実施例 1 ～ 1 0 及び比較例 1 ～ 5 で得られた顔料と同じ上記方法で、試験試料を作成した。

## 【 0 1 0 7 】

## （比較例 7）

市販の縮合系アゾ顔料、Cromophtal Yellow 3 G（C i b a 社製、P. Y - 9 3）を使用して、実施例 1 ～ 1 0 及び比較例 1 ～ 5 で得られた顔料と同じ上記方法で、試験試料を作成した。

## 【 0 1 0 8 】

## （比較例 8）

市販の縮合系アゾ顔料、Toner Yellow H G（クラリアント社製、P. Y - 8 0）を使用して、実施例 1 ～ 1 0 及び比較例 1 ～ 5 で得られた顔料と同じ上記

方法で、試験試料を作成した。

【0 1 0 9】

以上で作製した顔料の試料につき、以下の通りに試験を行った。

【0 1 1 0】

〔顔料の試験〕

(1) 光学的特性値

(a) Y 値：分光測色計 CM-3 7 0 0 d (MINOLTA 社製にて、(C 光源 2° 視野) で試料の明るさ (明度) を測定

(b) 透過率：波長 5 5 0 nm の透過率と波長 4 1 0 nm の透過率との差 T (%) を (a) に記載したと同じ分光測色計で測定

(c) 色調：試料をオーバーヘッドプロジェクター (OHP) にセットし、その透過色を目視により判定し、下記の基準で評価

◎：非常に鮮明な黄色に発現し、カラートナー用着色剤として使用できる

○：鮮明な黄色に発現し、カラートナー用着色剤として使用できる

△：若干、赤味黄色となり、色に陰りはあるが、実用上問題なし

×：淡褐色～濃褐色に発現し、カラートナー用着色剤として使えない。

【0 1 1 1】

(2) 耐光性

フェドメーター (スガ試験機株式会社製、SC 7 5 0 -WN) で 1 0 0 時間照射を行い、(1) に記載したのと同じ分光測色計 (D 6 5 光源 1 0° 視野) で未照射試料との色差 ( $\Delta E$ ) を求めた。 $\Delta E$  の値が大きくなるほど耐光性は不良となる。

【0 1 1 2】

以上の試験結果を以下の表 1 にまとめて示した。表 1 の光学的特性値の欄を見れば、実施例 1 ～実施例 1 0 の顔料の方が、対応する比較例 1 ～ 5 に比べ、光学的特性は格段に進歩しており、現状の市場品である比較例 6 ～ 8 と比べても、同等乃至はそれ以上の値を示すことから、良好な画像再現性が得られている。また、実施例 1 ～ 1 0 の顔料の耐光性は、対応する比較例 1 ～ 5 に比べて、 $\Delta E$  値は大きくなっているが、その増加度合から判断して耐光性低下の幅は小さく、良好

な画像保持性を示すことが分かる。

【0113】

【表1】

	光学的特性			耐光性 ( $\Delta E$ )
	Y 値	透過率 T %	色 調	
実施例 1	81.9	84.8	◎	19.6
実施例 2	80.4	78.8	○	17.6
実施例 3	78.9	82.0	◎	16.0
実施例 4	79.5	78.3	○	16.8
実施例 5	81.1	84.6	◎	19.0
実施例 6	81.0	81.8	◎	18.3
実施例 7	77.0	77.6	○	17.2
実施例 8	81.0	81.8	◎	18.3
実施例 9	77.2	77.8	○	19.3
実施例 10	79.1	78.0	○	16.5
比較例 1	67.0	50.6	×	14.4
比較例 2	70.3	56.3	×	14.8
比較例 3	68.6	55.7	×	14.7
比較例 4	67.6	51.3	×	14.2
比較例 5	68.1	64.4	×	14.8
比較例 6	82.5	83.4	○	53.5
比較例 7	81.3	76.8	△	5.8
比較例 8	78.2	77.6	△	10.6

【0114】

次にインクジェット (IJ) インキ用の場合を例にのべる。

[顔料分散体の調製、試験及び評価]

(顔料分散体の調製)

実施例 1～10 又は比較例 1～5 で得た顔料、更には比較例 6～8 の顔料 20 部を、アクリル樹脂分散剤 (ジョンソンポリマー社製、ジョンクリル 61J) 12.5 部、エチレングリコール 10 部、ジエタノールアミン 0.5 部及び純水 57 部から成る組成物をサンドミルに入れ、5 時間分散させ、顔料分 20% の IJ 用インクを調製した。

【0115】

(顔料分散体の試験、評価法)

<顔料粒径>

顔料分 20% の IJ 用インクを、光散乱法粒度分布測定装置 (大塚電子 (株) 製、商品名: LPA-3100 型) を用いて、その分散体の平均粒径 (単位: n

m) を測定した。

【0 1 1 6】

<粘度>

顔料分 2 0 % の I J 用インクを、E 型粘度計（（株）トキメック製、商品名：E L D - 6 0 型）を用いて測定した。

【0 1 1 7】

<OD 値>

顔料分 2 0 % の I J 用インクを、顔料分が 4 % になるように、溶剤（水／グリセリン＝8 0 ／2 0）で希釈した分散体を調製した後、展色紙（S E I K O - E P S O N / スーパーファイン M J A 4 S P 1）に 0. 1 5 mm バーコーターで展色した。この試料の OD 値を Gretag Macbeth 社製の R D - 1 9 （I）型で測定した。

【0 1 1 8】

<耐光性>

OD 値測定と同じ試料を用いて、カラートナーの場合と同じ要領で色差（ $\Delta E$ ）を求めた。 $\Delta E$  の値が大きくなるほど耐光性は不良となる。

【0 1 1 9】

以上の試験結果を表 2 にまとめて示した。表 2 の光学的特性値に影響を及ぼす分散体の平均粒径、OD 値の欄を見れば、実施例 1 ～実施例 1 0 の顔料の方が、対応する比較例 1 ～5 に比べ、光学的特性は格段に進歩しており、現状の市場品である比較例 6 ～8 と比べても、同等乃至はそれ以上の値を示すことから、良好な画像再現性が得られている。また、実施例 1 ～実施例 1 0 の顔料の耐光性は、対応する比較例 1 ～5 に比べて、 $\Delta E$  値は大きくなっているが、その増加度合から判断して耐光性低下の幅は小さく、良好な画像保持性を示すことが分かる。

【0 1 2 0】

【表 2】

	粘度 (mPa・s)	分散体の 平均粒径 (nm)	OD 値 (-)	耐光性 ( $\Delta E$ )
実施例 1	5.0	81	1.41	17.8
実施例 2	5.5	85	1.42	17.7
実施例 3	13.5	130	1.38	15.1
実施例 4	13.3	146	1.30	14.9
実施例 5	5.5	88	1.38	17.1
実施例 6	6.6	98	1.44	15.3
実施例 7	26.1	157	1.35	14.4
実施例 8	6.3	100	1.40	16.5
実施例 9	19.8	183	1.33	15.5
実施例 10	16.0	168	1.41	14.8
比較例 1	166.4	505	1.22	14.4
比較例 2	140.3	770	1.15	14.0
比較例 3	270.7	680	1.18	13.0
比較例 4	98.0	167	1.11	13.2
比較例 5	188.1	536	1.10	12.9
比較例 6	22.2	110	1.35	48.2
比較例 7	18.6	230	1.26	5.2
比較例 8	25.7	198	1.30	9.5

【0121】

## 【発明の効果】

本発明の画像記録用黄色顔料組成物を使用すれば、電子写真、静電印刷法等に基づくカラー画像形成方法に関して、画像再現性、画像保持性が良好で、且つ、安価で安全性に優れたバランスの良い画像記録用黄色着色剤が得られる。また、本発明の画像記録用黄色顔料組成物の製造方法によれば、上記特性に優れた黄色顔料組成物が提供される。

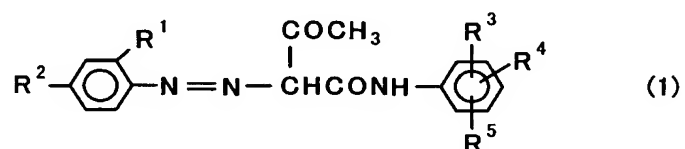
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 画像再現性、画像保持性が良好で、且つ、安価で安全性に優れたバランスの良い画像記録用黄色顔料着色剤として好適な、モノアゾ系の画像記録用黄色顔料組成物を提供する。

【解決手段】 一般式（１）で表されるモノアゾ黄色主顔料と、スルホン酸基を有する所定のジスアゾ黄色顔料及び／又は所定のモノアゾ黄色顔料とを含有する画像記録用黄色顔料組成物である。

【化 2 7】



【選択図】 なし



## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 6 2 5 1 7
受付番号	5 0 2 0 1 8 9 4 6 4 4
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 1 2 月 1 8 日

## &lt; 認定情報・付加情報 &gt;

【提出日】	平成14年12月13日
【特許出願人】	
【識別番号】	000180058
【住所又は居所】	兵庫県姫路市延末 8 1 番地
【氏名又は名称】	山陽色素株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100065868
【住所又は居所】	兵庫県神戸市中央区東町 1 2 3 番地の 1 貿易ビル 3 階 有古特許事務所
【氏名又は名称】	角田 嘉宏
【選任した代理人】	
【識別番号】	100088960
【住所又は居所】	兵庫県神戸市中央区東町 1 2 3 番地の 1 貿易ビル 3 階 有古特許事務所
【氏名又は名称】	高石 △さとる▽
【選任した代理人】	
【識別番号】	100106242
【住所又は居所】	兵庫県神戸市中央区東町 1 2 3 番地の 1 貿易ビル 3 階 有古特許事務所
【氏名又は名称】	古川 安航

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 6 2 5 1 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 8 0 0 5 8 ]

1 . 変 更 年 月 日

1 9 9 0 年    8 月    6 日

[ 変 更 理 由 ]

新 規 登 録

住    所

兵 庫 県 姫 路 市 延 末 8 1 番 地

氏    名

山 陽 色 素 株 式 会 社